



GUIJI NAMI DIANZIXUE

硅基纳米电子学

姜岩峰 著



化学工业出版社

GUIJI NAMI DIANZIXUE

硅基纳米电子学

姜岩峰 编著



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

硅基纳米电子学/姜岩峰著. —北京: 化学工业出版社, 2010. 12
ISBN 978-7-122-09629-6

I. 硅… II. 姜… III. 硅-纳米材料-电子器件 IV. TN103

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 197000 号

责任编辑: 宋 辉
责任校对: 顾淑云

文字编辑: 孙 科
装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 14 字数 310 千字 2011 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

前言

在微电子领域，产业的直接利润决定于晶体管的尺寸，具体地说，包括两个内容：第一，所有相关 IT 产业未来的发展都取决于最尖端的技术是否能够做到持续发展，为了保持持续发展，微电子将不断追求小型化的目标；第二，通过追求最小化和提高集成度，单位成本（如每字节存储的成本）将有可能得到降低。所以，微电子学的发展趋势就是不断追求更小的尺寸和更高的集成度。由此，随着科学技术的发展，纳米电子学成为 21 世纪发展潜力最大的学科之一。

纳米电子学是纳米科学与技术这一新兴学科的重要组成部分。它代表了微电子学的发展趋势并将成为下一代电子科学与技术的基础。该领域目前研究的热点问题主要包括基于量子效应的纳米电子器件、纳米结构的光/电性质、纳米电子材料的表征、原子操纵和原子组装等。由于器件尺度为纳米级，集成度大幅度提高，同时还具有器件结构简单、可靠性强、成本低等诸多优点，因此，纳米电子学的发展，可能会在电子学领域中引起一次新的电子技术革命，从而把电子工业技术推向更高的发展阶段。21 世纪，尤其是 21 世纪上半叶，微电子生产技术仍将以尺寸不断缩小的硅基 CMOS 工艺技术为主流。尽管微电子学在化合物和其他新材料方面的研究取得了很大进展，但还不具备替代硅基工艺的条件。全世界数以万亿美元的设备和技术投入，已使硅基工艺形成非常强大的产业能力；同时，长期的科研投入已使人们对硅及其衍生物各种属性的了解达到十分深入、十分透彻的程度，成为自然界 100 多种元素之最，这是非常宝贵的知识积累。产业能力和知识积累决定了硅基工艺至少将在未来 50 年内仍起重要作用，人们不会轻易放弃，所以对硅基纳米电子学的研究，仍是目前纳米电子学的研究重点。

本书内容分为两个部分。第一部分系统地阐述了纳米电子学的基本概念和理论，主要内容包括现代集成电路的物理极限和技术障碍（第 1 章）、用于硅基纳米器件的主要加工工艺（第 2 章）；第二部分介绍新型纳米尺度的电子器件，包括共振隧穿器件（第 3 章）、单电子器件及其电路（第 4 章）、硅纳米线及纳米线异质结构（第 5 章）、其他

硅基纳米电子器件（第 6 章）、硅基磁电子学的研究现状（第 7 章）。全书强调新概念、新现象的阐述，以及定性描述与定量理论表述相互结合。

本书可以作为高等院校电子科学与技术、微电子学、应用物理、电子工程和材料科学等有关专业高年级学生及研究生教材，也适于有关领域的科学家、工程师及高校师生参考。

本书得到北京市属市管高等院校拔尖人才计划资助，特别表示感谢。

由于时间有限，书中不妥之处，期待与各位同行交流、探讨。

著者

目录

第 1 章 硅纳米电子学理论基础

1.1 Hartree-Fock 方程 (HF 方程)	1
1.1.1 Hartree 近似	1
1.1.2 Hartree-Fock 方程	3
1.2 格林函数	7
1.2.1 泊松方程的格林函数	7
1.2.2 镜像法求格林函数	8
1.2.3 应用格林函数计算纳米尺寸电子器件的电学性能	9
1.3 CMOS 器件中的尺度效应和模型	15
1.3.1 薛定谔-泊松解法解决平衡情况下的器件	16
1.3.2 连接两个费米能级不同的接触电极下的情况	17
1.3.3 一维器件的平衡能带图	21
1.3.4 连续传输	27
1.3.5 非连续传输	30

第 2 章 纳米电子学工艺概论

2.1 纳米加工技术概述	35
2.1.1 概述	36
2.1.2 采用电子束曝光或电子束刻蚀技术制作量子结构	38
2.1.3 采用聚焦离子束加工技术制作量子结构	39
2.1.4 采用微细加工技术制作量子结构	39
2.1.5 采用扫描隧道显微镜技术制作量子结构	40
2.1.6 纳米微晶硅薄膜材料简介	41
2.2 纳米工艺	42

2.2.1	光刻胶	42
2.2.2	光刻	44
2.2.3	图形转移	49
2.3	纳米电子学	51
2.3.1	纳米器件	53
2.3.2	纳米晶体管设计	57
2.3.3	纳米电光学	62
2.3.4	物理学模型和器件仿真	63
2.3.5	总结	64

第3章 硅基隧穿二极管及集成电路

3.1	简介	65
3.2	隧穿理论	66
3.2.1	隧穿电流的成分	66
3.2.2	隧穿电流密度	68
3.2.3	隧穿二极管的开关时间	73
3.3	垂直隧穿二极管的制备	76
3.3.1	基于上旋扩散杂质的快速热扩散工艺	76
3.3.2	上旋扩散剂	77
3.3.3	隧穿二极管制造工艺	78
3.4	隧穿二极管的特性和集成电路	82
3.4.1	所制备隧穿二极管的特性	82
3.4.2	隧穿二极管振荡器	88
3.4.3	高速隧穿二极管/传输线脉冲发生器	89

第4章 单电子器件及其电路

4.1	电导振荡——Coulomb 振荡现象	92
4.2	Coulomb 阻塞效应	93
4.3	电流偏置下单个隧道结的 $I-V$ 特性	96
4.4	单电子晶体管 (SET) 的 Coulomb 阻塞工作状态	98
4.5	单电子晶体管的 I_D 随 V_G 的振荡——Coulomb 振荡	100
4.6	超导态的 Coulomb 阻塞效应	101
4.7	单电子静电计	105
4.8	半导体量子点旋转门	105
4.9	单电子晶体管 (SET)	107

4.10	单电子晶体管的典型结构	109
4.11	单电子“类 CMOS 倒相器”	112
4.12	单电子晶体管存储器	113
4.13	单电子晶体管逻辑电路	115
4.14	量子网络自适应器件 (QCA)	115

第 5 章 硅纳米线及纳米线异质结构

5.1	简介	117
5.2	硅纳米线	118
5.2.1	SiNW 的制造方法和结构特征	118
5.2.2	SiNW 的电学性能	121
5.3	纳米电子学中 SiNW 的应用	127
5.3.1	相交的纳米线结构和器件	127
5.3.2	基于相交纳米线的逻辑门	129
5.3.3	地址译码器	130
5.3.4	在非传统衬底上的纳米线电子学	132
5.4	构造大规模层次化 SiNW 阵列的方法	132
5.4.1	Langmuir-Blodgett 纳米线装配方法	132
5.4.2	纳米线器件的可变尺寸的集成	136
5.4.3	高频纳米线电路	138
5.5	SiNW 作为纳米级传感器	138
5.5.1	纳米线场效应传感器	138
5.5.2	单病毒检测	140
5.5.3	单病毒的多级检测	142
5.6	SiNW 异质结构	142
5.6.1	NiSi/SiNW 异质结	142
5.6.2	掺杂浓度调制的 SiNW	144
5.6.3	分支和超分支 SiNW	148

第 6 章 其他硅基纳米电子器件

6.1	电子波电子学	151
6.1.1	电子波和电子波函数的相位相关性	151
6.1.2	介观体系的特殊性质	154
6.1.3	二维电子气的量子 Hall 效应简介	156
6.1.4	介观体系的电导涨落效应、非局域性效应和持续电流效应	157

6.1.5	弹道区的量子化电导效应	162
6.1.6	量子干涉的表征和实现量子干涉的条件	166
6.2	电子波器件	170
6.2.1	电子波干涉计型器件	170
6.2.2	电子波导型器件	170
6.2.3	电子波衍射器件	172
6.2.4	谐振隧穿器件	173
6.2.5	量子线沟道 FET	178
6.2.6	速度调制晶体管 (VMT)	179
6.2.7	平面超晶格 FET	179
6.3	纳米集成电路概论	181
6.3.1	传统 CMOS 结构的纳米器件	181
6.3.2	纳米量子电子器件	183
6.3.3	纳米集成电路中的连接线	183
6.3.4	纳米 IC 设计中的问题	185
6.3.5	纳米集成电路的设计方法学——持续收敛方法学	185

第 7 章 存储电阻

7.1	简介	189
7.2	存储电阻特性	193
7.3	存储电阻的 SPICE 宏模型	205
7.4	相关电磁场理论	210

参考文献

第1章

硅纳米电子学理论基础

本章主要介绍纳米电子学研究工作中常用的若干分析方法，包括 Hartree 近似、格林函数等。不再介绍量子力学的基础内容，相关基础内容读者可参考相关教科书。

1.1 Hartree-Fock 方程（HF 方程）

Hartree-Fock 方程，简称 HF 方程，是量子力学里处理原子核周围多电子体系的一种近似方法，其基础是 Hartree 提出的自洽场理论。1927 年物理学家海特勒和伦敦完成了氢气分子的量子力学计算之后，开启了量子化学的时代，在那之后，人们便开始尝试使用量子力学理论来解释化学物质结构和化学现象。为了解决多电子体系薛定谔方程近似求解的问题，量子化学家哈特里（D·R·Hartree）在 1928 年提出了 Hartree 假设，他将每个电子看做是在其他所有电子构成的平均势场中运动的粒子，并且首先提出了迭代法的思路，哈特里根据他的假设，将体系电子哈密顿算子分解为若干个单电子哈密顿算子的简单加和，每个单电子哈密顿算子中只包含一个电子的坐标，因而体系多电子波函数可以表示为单电子波函数的简单乘积，这就是 Hartree 方程。

因为处在多电子体系下的给定电子 a ，其满足的波函数方程极其难解，于是通过引入并修正一个中心势场来代替原来方程中的周围电子对电子 a 的作用项，以达到简化求解的目的。

首先介绍一下 Hartree 近似。

1.1.1 Hartree 近似

Hartree 近似首先从分析单电子开始，在处理多电子系统的时候，可以把每个电子

单独进行考虑, 认为每个电子都在一个平均电场 $U(r)$ 内运动, 这个平均电场对电子带来的影响等效于其他电子对这个电子的作用。在这样的假设下, 多电子系统中的电子可以用下式表示:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(r)+U(r)\psi_i(r)=\epsilon\psi_i(r) \quad (1-1)$$

这里的 $\psi_i(r)$ 是电子的波函数, ϵ 表示归一化的拉格朗日项。

为了求解, 需要确定 $U(r)$, 但在多电子系统中确定 $U(r)$ 是非常困难的, $U(r)$ 决定于电子之间的相互作用, 所以和电子的波函数也是相关的, 而初始条件下, $U(r)$ 和波函数都是未知的, 所以, 方程(1-1) 应该通过迭代的方法进行求解, 这就是 Hartree 提出的自洽场理论。

首先需要确定一个近似的初始 $U(r)$, 一个电子在系统中, 所受到的作用来自于两个方面, 一个是离子作用, 另一个是其他电子的作用, 所以 $U(r)$ 可由这两部分表示。首先离子对电子的作用电势表示成:

$$U_{ion}(r)=-\sum_a\frac{Z_a}{|r-d_a|} \quad (1-2)$$

式中, d 表示离子半径; Z 表示离子所处势能。

而其他电子对这个电子的作用电势可表示为:

$$U_H(r)=\int dr'[\rho(r')-\rho_i(r')]\frac{1}{|r-r'|} \quad (1-3)$$

这里 $\rho(r)$ 表示为电子密度, 式(1-3) 中, 去掉了第 i 项的自相互作用。

式(1-2) 和式(1-3) 相加即为单电子电势。

为了能够准确计算出 Hartree 电势, 需要预先知道系统中的电子分布情况。如果假设各电子之间互相独立, 则直接根据波函数能够确定出电子分布函数:

$$\rho(r)=\sum_i|\psi_i(r)|^2 \quad (1-4)$$

式(1-4) 中表示所有占据态的共同作用, 利用式 (1-4), 可将单电子电势表达为下式:

$$U_i(r)=U_{ion}(r)+\sum_{j\neq i}\int dr'|\psi_j(r')|^2\frac{1}{|r-r'|} \quad (1-5)$$

可以看出, 对于每一个电子, 电势 $U_i(r)$ 都是不相同的, 而且受到所有其他电子和离子的影响, 所以必须通过迭代的自洽方法求解, 即首先确定 $U(r)$ 的初始值, 然后代入式(1-1), 确定出波函数, 再根据式(1-4) 确定电子分布, 然后再代入式(1-5) 确定出新的 $U(r)$, 这样重复上述步骤, 直到方程自洽为止。

首先假设系统是互不干扰系统, 则电子之间不存在互作用, 这样 N 个电子的波函数就是这 N 个单独电子波函数的乘积, 表示为:

$$\Psi=\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\cdots\psi_N(r_N) \quad (1-6)$$

可以把 Ψ 代入式(1-1) 算出哈密顿算子 \hat{H} :

$$\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle=\sum_i\int dr\psi_i^*(r)\left[-\frac{1}{2}\nabla^2+U_{ion}(r)\right]\psi_i(r)+$$

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \int dr dr' \frac{|\psi_i(r)|^2 |\psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \quad (1-7)$$

在单电子波函数归一化并且对于波函数最小化的情况下, 可得如下条件:

$$\frac{\delta}{\delta \Psi} \left[\langle \hat{H} \rangle - \sum_j \epsilon_j \int |\psi_j|^2 dr \right] = 0 \quad (1-8)$$

引入拉格朗日项 ϵ_i , 可得一组单电子方程:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ion}(r) \right] \psi_i(r) + \sum_{j(\neq i)} \int dr' \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (1-9)$$

上述方程就是 Hartree 方程, 所采用的方法就是 Hartree 近似。

1.1.2 Hartree-Fock 方程

由于哈特里没有考虑电子波函数的反对称要求, 他的 Hartree 方程实际上是非常不成功的。1930 年, 哈特里的学生福克 (B·A·Fock) 和斯莱特 (J·C·Slater) 分别提出了考虑泡利原理的自洽场迭代方程和单行列式型多电子体系波函数, 这就是今天的 Hartree-Fock 方程。但是由于计算上的困难, HF 方程诞生后整整沉寂了 20 年, 在 1950 年, 量子化学家罗特汉 (C·C·J·Roothaan) 想到将分子轨道用原子轨道的线性组合来近似展开, 从而得到了闭壳层结构的 Roothaan 方程, 1953 年美国的帕里瑟、帕尔和英国的约翰波普耗费两年时间使用手摇计算器分别独立地实现了对氮气分子的 RHF 自洽场计算, 这是人类首次通过求解 HF 方程获得对化学结构的量子力学解释, 也是量子化学计算方法第一次实际完成。

在第一次成功之后, 伴随着计算机技术的迅猛发展, HF 方程与量子力学一道获得长足发展, 在 HF 方程的基础上, 人们发展出了高级量子化学计算方法, 使得计算精度进一步提高, 通过对 HF 方程电子积分的简化和参数化, 大大缩减了量子化学的计算量, 使得对超过 1000 个原子的中等大小分子的计算成为可能, 该方程现在经常用于等离子体、凝聚态的分析中。

Hartree-Fock 方程又简称为 HF 方程, 是一个应用变分法计算多电子体系波函数的方程, 是量子物理中最重要的方程之一, 基于分子轨道理论的所有量子计算方法都是以 HF 方程为基础的, 鉴于分子轨道理论在现代量子力学中的广泛应用, HF 方程可以被称作现代量子化系统分析的基石。

HF 方程的基本思路为: 多电子体系波函数是由体系分子轨道波函数为基础构造的 Slater 行列式, 而体系分子轨道波函数是由体系中所有原子轨道波函数经过线性组合构成的, 那么不改变方程中的算子和波函数形式, 仅仅改变构成分子轨道的原子轨道波函数系数, 便能使体系能量达到最低点, 这一最低能量便是体系电子总能量的近似, 而在这一点上获得的多电子体系波函数便是体系波函数的近似。

方程的形式为

$$f_{(1)} x_{a(1)} = \epsilon_a x_{a(1)} \quad (1-10)$$

式中, $f_{(1)}$ 为 Fock 算子; $x_{a(1)}$ 为体系的分子轨道, 对应的轨道能是 ϵ_a 。

(1) 方程的推导

Hartree-Fock 方程源自于对多电子体系电子波函数的变分法处理。在波恩-奥本海默近似条件下，一个多电子体系电子的运动与能量可以与原子核的运动和能量相互分离，这样利用电子哈密顿算子和多电子波函数便可以计算体系的电子能量，其能量的表达式为

$$E_0 = \langle \psi_0 | H_{\text{ele}} | \psi_0 \rangle \quad (1-11)$$

式中， E_0 表示体系基态电子能量， H_{ele} 表示体系的电子哈密顿算子， ψ_0 代表基态多电子波函数。

ψ_0 是一个由体系单电子分子轨道波函数为基函数组建的 Slater 行列式形成的多电子波函数，构建 ψ_0 的各个分子轨道相互之间是正交归一的，因而有限制条件

$$\langle x_a | x_b \rangle - \delta_{ab} = 0 \quad (1-12)$$

式(1-11)中 H_{ele} 根据波恩-奥本海默近似

$$H_{\text{ele}} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1-13)$$

可以将 H_{ele} 分解为两部分 $H_{\text{ele}} = O_1 + O_2$ ，

其中算子 O_1 仅仅涉及一个电子：

$$O_1 = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}} = \sum_i^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}} \right) = \sum_i^N h_i \quad (1-14)$$

而算子 O_2 是涉及两个电子的算子：

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1-15)$$

考虑分子轨道的正交归一性，应用拉格朗日乘因子法对式(1-16)所示函数应用变分法进行处理：

$$L = E_0(\chi_i) - \sum_{a,b} \epsilon_{ab} (\langle a | b \rangle - \delta_{ab}) \quad (1-16)$$

式中 ϵ_{ab} 是拉格朗日待定因子， $\langle a | b \rangle$ 是 $\langle \chi_a | \chi_b \rangle$ 的缩略形式。

变分法的处理过程如下：

$$\delta L = \delta E_0(\chi_i) - \sum_{a,b} \epsilon_{ab} \delta \langle a | b \rangle = 0 \quad (1-17)$$

其中

$$\begin{aligned} \delta E_0 = & \sum_a^N [\delta \chi_a | h | \chi_a] + \sum_a^N [\chi_a | h | \delta \chi_a] + \\ & \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N ([\delta \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] + [\chi_a \delta \chi_a | \chi_b \chi_b] + [\chi_a \chi_a | \delta \chi_b \chi_b] + [\chi_a \chi_a | \chi_b \delta \chi_b]) + \\ & \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N ([\delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] + [\chi_a \delta \chi_b | \chi_b \chi_a] + [\chi_a \chi_b | \delta \chi_b \chi_a] + [\chi_a \chi_b | \chi_b \delta \chi_a]) \end{aligned} \quad (1-18)$$

考虑到流动坐标的不可区分性，式(1-18)可以简化为：

$$\begin{aligned} \delta E_0 = & \sum_a^N [\delta\chi_a | h | \chi_a] + \sum_{a,b}^N ([\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a]) + \\ & \sum_a^N [\delta\chi_a | h | \chi_a] + \sum_{a,b}^N ([\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a])^* \end{aligned} \quad (1-19)$$

式中, h 表示普朗克常数。

依照同样原理, 考虑流动坐标的不可分辨性, 则式(1-17) 中的 $\sum_{a,b}^N \epsilon_{ab} \delta \langle a | b \rangle$ 部分可以表示成:

$$\sum_{a,b}^N \epsilon_{ab} \delta \langle a | b \rangle = \sum_{a,b}^N \epsilon_{ba} [\delta\chi_a | \chi_b] + (\sum_{a,b}^N \epsilon_{ba} [\delta\chi_a | \chi_b])^* \quad (1-20)$$

将式(1-19) 和式(1-20) 相加, 式(1-17) 最终可以表示为:

$$\begin{aligned} \delta L = & \sum_a^N [\delta\chi_a | h | \chi_a] + \sum_{a,b}^N ([\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a]) + \sum_{a,b}^N \epsilon_{ba} [\delta\chi_a | \chi_b] + \\ & (\sum_a^N [\delta\chi_a | h | \chi_a] + \sum_{a,b}^N ([\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a]) + \sum_{a,b}^N \epsilon_{ba} [\delta\chi_a | \chi_b])^* \\ = & 0 \end{aligned} \quad (1-21)$$

若 L 函数处于最低点, 则面对其中变量 $\{\chi_i\}$ 向各个方向的微小变化都应该有 $\delta L = 0$, 在此可以取 $\{\delta\chi_i\} = \{i\delta\chi_i\}$, 则在 δL 表达式中, 第一项前会产生一个 i 的系数, 由于第二项是第一项的复共轭, 所以第二项前会产生一个 $-i$ 系数:

$$\begin{aligned} \delta L = & i(\sum_a^N [\delta\chi_a | h | \chi_a] + \sum_{a,b}^N ([\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a]) + \sum_{a,b}^N \epsilon_{ba} [\delta\chi_a | \chi_b]) - \\ & i(\sum_a^N [\delta\chi_a | h | \chi_a] + \sum_{a,b}^N ([\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a]) + \sum_{a,b}^N \epsilon_{ba} [\delta\chi_a | \chi_b])^* \\ = & 0 \end{aligned} \quad (1-22)$$

消去虚数单位, 并与 $\{\delta\chi_i\} = \{i\delta\chi_i\}$ 所获得的 δL 表达式相加, 可以消去表达式中取复共轭的第二项:

$$\begin{aligned} \delta L = & \sum_a^N [\delta\chi_a | h | \chi_a] + \sum_{a,b}^N ([\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a]) + \sum_{a,b}^N \epsilon_{ba} [\delta\chi_a | \chi_b] \\ = & 0 \end{aligned} \quad (1-23)$$

在引入库仑算子和交换算子的概念之后, 上述表达式可以改写为:

$$\sum_a^N \int dx_1 \delta\chi_{a(1)} [h_1 \chi_{a(1)} + \sum_b^N (J_{b(1)} - K_{b(1)}) \chi_{a(1)} - \sum_b^N \epsilon_{ba} \chi_{b(1)}] = 0 \quad (1-24)$$

由于对任意方向的 $\{\delta\chi_i\}$, 上述等式均应成立, 因而必须有:

$$h_1 \chi_{a(1)} + \sum_b^N (J_{b(1)} - K_{b(1)}) \chi_{a(1)} - \sum_b^N \epsilon_{ba} \chi_{b(1)} = 0 \quad (1-25)$$

整理上式得:

$$[h_1 + \sum_b^N (J_{b(1)} - K_{b(1)})] \chi_{a(1)} = \sum_b^N \epsilon_{ba} \chi_{b(1)} \quad (1-26)$$

引入 Fock 算子:

$$f_{(1)} = h_1 + \sum_b^N (J_{b(1)} - K_{b(1)}) \quad (1-27)$$

方程(1-26) 可以表达为:

$$f_{(1)} \chi_{a(1)} = \sum_b^N \epsilon_{ba} \chi_{b(1)} \quad (1-28)$$

这就是 Hartree-Fock 方程, 为了方便求方程的解, 通过对分子轨道波函数进行酉变换处理, 使得由 $\{\epsilon_{ba}\}$ 构成的矩阵对角化, 一般的, 不可解的 Hartree-Fock 方程转化为正则 Hartree-Fock 方程, 如式(1-10) 所示, 这个方程形式上具有一般本征方程的形式, 可以近似求解, 是 Hartree-Fock 自洽场方法、组态相互作用方法、多体微扰理论方法、半经验量子化学计算等现代量子计算方法的基础。

(2) 方程的解与自洽场方法

正则 Hartree-Fock 方程虽然具有简单的本征方程形式, 但 Fock 算子中的库仑算子和交换算子中含有所有 χ_a 的表达式, 因而实际上方程的形式非常复杂, 无法求得精确的解析解, 只能使用迭代法求解, 即所谓“自洽场方法”。

在实际操作中, 人们会首先将本征方程转化为矩阵方程, 这一转变是通过基组实现的, 即在某一特定基组上展开所有的分子轨道:

$$\Psi_a = \sum_i C_{ia} \Phi_i \quad (1-29)$$

式中, Ψ_a 是分子轨道除去了自旋函数之后的空间函数; Φ_i 是基组中的基函数。经过这一转变, 就可以用一个变化的 i 维向量 C (即上述公式中基函数前系数构成的矩阵) 来代表分子轨道。同时经过类似的变换可以将 Fock 算子转化为 Fock 矩阵的形式。最终 HF 方程的形式转化为:

$$FC = CE \quad (1-30)$$

这样, 计算和处理上相对复杂的本征方程就转化为只需要进行简单代数计算就可以求解的矩阵本征方程, 而原方程中复杂的积分则在上述转化过程中一次性完成了。

求解过程首先需要假设一个可能的矩阵 C , 即假设一套分子轨道, 用这套矩阵的数据计算出一个假设的矩阵 F , 对 F 求解矩阵本征方程, 得到一套新的 C 矩阵和相应的本征值矩阵 E , 再以计算获得的新 C 矩阵重复上述过程, 直到各个矩阵元的数值不再有明显的变化, 即称作方程达到收敛, 也即得到了 Hartree-Fock 方程的解。

得到收敛的 C 矩阵后, 将这些系数与基函数结合代入式(1-30) 中, 便获得了最终的分子轨道波函数形式以及包括体系电子总能量在内的各种性质。

(3) 方程的应用

HF 方程在量子物理中有着广泛的应用, 在纳米电子学分析中, 很多情况下都用到。

① 组态相互作用方法 (CI): 在 CI 方法中, 通过 HF 方程解得的一系列分子轨道用于构建多电子基函数集, 在构建了多电子基函数集后再通过变分法处理获得 CI 能量

的最低点，因而进行 CI 计算必须首先完成 HF 方程的求解。

② 多体微扰理论方法 (MPn): MPn 计算将体系所有 Fock 算子的代数和定义为 Hartree-Fock 哈密顿算子, 将电子间相互作用所产生的能量项看做是对 Hartree-Fock 哈密顿算子的微扰, 经过微扰处理后可以获得体系能量的近似值。进行多体微扰计算也需要首先进行 HF 方程的求解, 以获得需要的分子轨道波函数形式和分子轨道能量。

③ 半经验方法: 半经验量子化学计算是对 HF 方程求解过程的简化, 在 HF 方程的求解中, 绝大部分计算量都分布在由正则 HF 方程向矩阵本征方程形式转变的过程中, 如果将这一过程中大量的电子积分用经验数值代替, 便可以极大地缩短 HF 方程的求解周期, 为此, 针对不同的研究体系, 量子化学家开发了不同的积分经验常数, 与之相应地产生了各式各样的半经验量子化学计算方法。本质上, 半经验计算仍然是通过自洽场方法求解 HF 方程的过程。

1.2 格林函数

格林函数 (Green's Function), 又名源函数, 或影响函数, 是数学物理中的一个重要概念。

从物理上看, 一个数学物理方程表示一种特定的场和产生这种场的源之间关系, 例如热方程 $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - a^2 \nabla^2 u = f(\vec{r}, t)$, 表示温度场 u 与热源 $f(\vec{r}, t)$ 之间关系; 泊松方程 $\nabla^2 u = -f(\vec{r}) = -\rho/\epsilon_0$ 表示静电场 u 与电荷分布 $f(\vec{r})$ 之间的关系。

物理学中所提到的“场”, 包括电场或磁场等, 可以由一个连续的体分布源、面分布源或线分布源产生, 也可以由一个点源产生。但是, 最重要的是连续分布源所产生的场, 可以由无限多个点源在同样空间所产生的场线性叠加得到。

例如, 在有限体内连续分布电荷在无界区域中产生的电势:

$$\phi(\vec{r}) = \int_{\Omega} \frac{\rho}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} dV'$$

这就是把连续分布电荷体产生的电势用点电荷产生的电势叠加表示。

或者说, 知道了一个点源的场, 就可以通过叠加的方法算出任意源的场。所以, 研究点源及其所产生场之间的关系十分重要。这里就引入格林函数的概念。格林函数代表一个点源所产生的场, 普遍而准确地说, 格林函数是一个点源在一定的边界条件和初始条件下所产生的场。所以, 需要在特定的边值问题中来讨论格林函数。

下面, 先给出格林函数的意义, 再介绍如何在几个典型区域求出格林函数, 并证明格林函数的对称性, 最后用格林函数法求解泊松方程的边值问题。实际上, 这里只限于讨论泊松方程的第一类边值问题所对应的格林函数。

1.2.1 泊松方程的格林函数

静电场中常遇到的泊松方程的边值问题:

$$\begin{cases} \nabla^2 u(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon_0} \rho_f(\vec{r}) \\ \left[\alpha \frac{\partial}{\partial n} u(\vec{r}) + \beta u(\vec{r}) \right] \Big|_S = \varphi(\vec{r}) \end{cases} \quad (1-31)$$

这里讨论的是静电场 $u(\vec{r})$, $\rho_f(\vec{r})$ 代表自由电荷密度, ϵ_0 表示真空介电常数。

格林函数 $G(\vec{r}, \vec{r}')$ 的实际物理意义, 即表示位于 \vec{r}' 的单位正电荷在 \vec{r} 处所激发的满足齐次边界条件的电势。

三维 Green's Functions 定解问题为:

$$\begin{cases} \nabla^2 G(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{\epsilon_0} \delta^3(\vec{r} - \vec{r}') \\ \left[\alpha \frac{\partial G(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial n} + \beta G(\vec{r}, \vec{r}') \right] \Big|_S = 0 \end{cases} \quad (1-32)$$

这里 $\delta^3(\vec{r} - \vec{r}')$ 表述了单位正电荷的体密度。

注意: 对于第二类齐次边界条件且对于有限的研究区域, 这个定解问题无解。这是因为, 虽然方程说明 V 内 (三维空间内) 有单位正电荷存在, 而边界条件 $\frac{\partial G(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial n} \Big|_S = 0$ 说明点源产生的场在边界 S 上电场的法向分量 $E_n = -\frac{\partial G(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial n}$ 处处为零, 说明边界条件与方程不相容。另外, 可以对方程作积分

$$\int_V \nabla^2 G(\vec{r}, \vec{r}') dv = -\int_V \frac{1}{\epsilon_0} \delta^3(\vec{r} - \vec{r}') dv \quad (1-33)$$

这时要包含 \vec{r}' 点, 用高斯定理得 $\oint_S \frac{\partial G}{\partial n} ds = -\frac{1}{\epsilon_0}$, 这就矛盾了。

注: 高斯定理 $\int_V \nabla \cdot \vec{A} dv = \int_S \vec{n} \cdot \vec{A} ds$

这时引入广义格林函数

$$\begin{cases} \nabla^2 G(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{\epsilon_0} \delta^3(\vec{r} - \vec{r}') + C \\ \left[\frac{\partial G(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial n} \right] \Big|_S = 0 \end{cases} \quad (1-34)$$

其中 C 为常数, 还要增加一个条件, 以保证解的唯一性。

求解上面方程组 (1-32) 或 (1-34), 可得在给定区域 V 的泊松方程的各类边值问题的格林函数。

1.2.2 镜像法求格林函数

很多物理问题没有一个普遍奏效的解法, 人们会发展许多方法, 但往往每一种方法只能解决一部分问题。人们熟知的一种办法是“猜解”, 即“尝试解”, 这要有“唯一性定理”做保证。

唯一性定理: 某些物理问题 (如静电场边值问题) 存在唯一解。可以通过并不唯一的方法找到这个唯一解, 这就意味着解决物理方法上的多样性和灵活性。